



3021360

321360

MEMORIA DESCRIPTIVA

DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA, A FAVOR DE AMELIOTEX INC., DE NACIONALIDAD NORTEAMERICA, RESIDENTE EN NEW YORK (EE.UU.) - 511, Fifth Avenue.

s o b r e :

"PROCEDIMIENTO CONTINUO DE OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLI-URETANOS SUSTANCIALMENTE LINEALES.-

=====

La presente invención se refiere a los poli-uretanos sustancialmente lineales y más en particular a un procedimiento - continuo de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales.

5. Las soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales - se emplean para la afabricación de fibras, películas y otros - artículos similares.

Con vistas a estas aplicaciones, estas soluciones deben - ser homogneas y deben estar libres de toda formación de geles.

10. En la producción de los poli-uretanos, la velocidad de la reac-



321360

ción es rapidísima y la obtención de una solución homogénea -
apta para la formación de fibras plantea serios problemas.

Debido a esta formación de gel, el procedimiento habitual
de obtención de una solución homogénea era del tipo discontinuo;
5. ahora bien este procedimiento presenta ciertas dificultades en
lo que se refiere al control de viscosidad de la solución y a
su contenido de partículas sólidas.

Según la presente invención se obtienen soluciones de poli-
uretanos siguiendo un proceso continuo en el curso del cual se
10. excluye sustancialmente la formación de geles y se controla la
viscosidad y el contenido de materias sólidas.

Según el método de la invención, se hace pasar continuamen-
te por una zona de mezcla un pre-polímero sustancialmente lineal
con grupos terminales de isocianato, una corriente de un agente
15. de extensión de cadenas que contienen sustancialmente 2 átomos
de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con los grupos ter-
minales de isocianato del pre-polímero, una corriente de una so-
lución de poli-uretanos sustancialmente lineales y una corriente
de un disolvente para los poli-uretanos. La cantidad de solución
20. de poli-uretanos lineales introducidos en la zona de mezcla está
comprendida entre el 50 y el 95% - preferentemente entre el 70
y el 85% - del volumen total introducido en la zona de mezcla,-
y esta solución tiene un contenido de materias sólidas del 10 al
30% - preferentemente del 15 al 25%.

25. El pre-polímero utilizado es el producto de la reacción de
un di-isocianato con un poli-éter glicol, un poliéster glicol,
una mezcla de un poli-éter glicol y de un poliéster glicol o una
serie de estos glicoles o de sus mezclas.

La solución de poli-uretanos sustancialmente lineales se -
30. obtienen preferentemente repitiendo el ciclo de una parte de la

corriente que sale de la zona de mezcla. La introducción de la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales en la zona de mezcla hace posible que la reacción se produzca al grado de dilución deseada para obtener una solución homogénea de geles de

5. poli-uretanos sustancialmente lineales.

Al llevar a la práctica el procedimiento de la invención - se repite el ciclo del 50 al 90% (y preferentemente del 70 al - 85%) del volumen de la corriente que sale de la zona de mezcla dirigiéndolo otra vez a la entrada de la zona de mezcla para que

10. forme parte de la corriente de una solución de poli-uretanos sustancialmente lineales que se introduce en dicha zona de mezcla.

Los ejemplos de poli-uretanos lineales de condensación obtenidos por el método de la invención se describe en la solicitud de patente americana de T.V. PETERS nº 340.548 depositada el 27

15. de enero de 1964. Para obtener la solución de poli-uretanos siguiendo el método de la presente invención se pueden usar los reactivos descritos en la solicitud antes citada.

Además, adoptando el proceso de la invención se pueden obtener las soluciones de poli-uretanos lineales descritas en las -

20. patentes americanas 2.755.266 (BRENSCHEDE) y 2.929.800 (HILL). - A este fin, para la obtención de estos poli-uretanos lineales se emplean los compuestos utilizados en los procesos discontinuos - descritos en las dos patentes citadas.

Se comprenderá mejor la invención con la ayuda de los dibujos adjuntos donde:

25.

La Fig. 1, describe los aparatos de obtención de las soluciones de poli-uretanos lineales empleándose un solo agente de extensión de cadenas, y la fig. 2, presenta los aparatos para llevar a la práctica la invención haciendo uso de dos agentes de -

30. extensión de cadenas.



En la fig. 1, un recipiente (10) contiene uno o varios - agentes de extensión de cadenas, tales como la etileno-diamina, preferentemente disueltos en un disolvente como la dimetil-formamida.

5. La solución del agente de extensión de cadenas pasa a un recipiente de mezcla de polímero (13) a través de un conducto (11).

10. Un dispositivo de dosificación de precisión como una bomba de engranajes (12) situado en el conducto (11) controla el régimen de flujo del agente de extensión de cadenas que pasa por dicho conducto (11) hacia el recipiente de mezcla (13). El agente de extensión de cadenas se mezcla en el recipiente (13) con una solución de poli-uretanos sustancialmente lineales.

15. Un agitador (14), movido por un motor (15), agita la mezcla contenida en el recipiente (13) y facilita la obtención de una mezcla homogénea. La mezcla pasa desde el recipiente (13) a una zona de mezcla o reactor continuo (17) a través de un conducto (16). Un dispositivo dosificador de precisión como una bomba de engranajes (18) se sitúa en dicho conducto (16) para procurar el
20. régimen de flujo deseado de la mezcla hacia el reactor continuo (17).

25. Se dispone un recipiente (19) que contiene un pre-polímero con grupos terminales de isocianato que comprende un producto de reacción de un di-isocianato o de varios di-isocianatos con un poli-éter glicol, un poli-éster glicol o con sus mezclas.

30. Un ejemplo de pre-polímero con terminaciones de isocianato es el producto de reacción del metileno-bis-(4-fenil-isocianato) y del poli(neo-pentil-adipato) glicol de peso molecular 2000 que reacciona en las proporciones de 2 moléculas-gramo de isocianato por 1 molécula gramo de glicol.



La corriente de pre-polímeros pasa a través de un conducto (20) que lleva un dispositivo dosificador de precisión en este caso la bomba de engranajes (21).

El conducto (20) desemboca en la zona de mezcla o reactor continuo (17).

Otro recipiente (22) contiene un disolvente de los poli-uretanos como la di-metil-formamida, la di-metil-acetamida o el di-metil-sulfóxido.

El disolvente pasa del recipiente (22) a un conducto (23) - provisto de un dispositivo dosificador de precisión, tal como una bomba de engranajes (24). El conducto (23) lleva a la zona de mezcla o reactor continuo (17). Un dispositivo poderoso de agitación por cizallamiento (25), accionado por un motor (26) mezcla completamente el polímero, el agente de extensión de cadenas y el disolvente conducidos por el conducto (16), el prepolímero - conducido por el conducto (20) y el disolvente conducido por el conducto (23). La solución de poli-uretanos sustancialmente lineales producida pasa por un conducto (27). Una parte de la solución vuelve a introducirse en el ciclo pasando por el conducto (27) al recipiente de mezcla (13) por un conducto (28). La parte restante de la solución pasa por un conducto (29) hacia una válvula de puesta presión constante (30) y se extrae por un conducto (31). La cantidad o proporción en volumen de la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales que debe repetir el ciclo y la que debe retirarse se controla por el dispositivo dosificador - (18).

La presión del sistema se controla por la válvula de puesta a presión constante (30).

Si se quiere repetir el ciclo con, por ejemplo, el 75% de la solución, la bomba graduadora (18) funciona al régimen de la



bomba (12) más 3 veces los regímenes combinados de las bombas (12) (21) y (24).

5. El conducto (11) que desemboca según el dibujo en el recipiente de mezcla (13), puede unirse también al conducto del disolvente (23) entre la bomba (24) y el reactor (17) o se puede introducir en la zona de mezcla o reactor continuo (17).

10. Los regímenes de flujo en los conductos (20) y (23) se regulan para obtener el porcentaje deseado de partículas sólidas en la solución de poli-uretanos. Si se desea obtener, por ejemplo, una solución al 20% en volumen de polímeros, la bomba (24) funciona con un rendimiento o régimen suficiente para suministrar 4 veces el volumen de prepolímero y del agente de extensión de cadenas. El conducto (23) que se ilustra penetrando inmediatamente en el reactor continuo (17), puede bien (A) unirse al conducto (20) entre la bomba (21) y el reactor (17), o bien (B) separarse en dos líneas juntándose con el conducto (11) entre la bomba (12) y el recipiente (13) y con el conducto (20) entre la bomba (21) y el reactor (17), o bien (C) penetrar en el recipiente de polímero (13) agitándose.

15. Si se quiere trabajar estequiométricamente en lo que se refiere al isocianato, el conducto (11) se conecta al conducto (20) entre la bomba (21) y el reactor (17) o al conducto (23) entre la bomba (24) y el reactor (17).

20. En estas circunstancias no entra en el recipiente de mezcla (13) como se ilustra en la fig. 1. Se puede añadir continuamente cantidades dosificadas de agentes de adición no reactivos como estabilizadores y de pigmentos bien sea en el recipiente mezclador o bien en el reactor continuo.

25. Preferentemente se mide constantemente la viscosidad y se introducen eventualmente correcciones en los regímenes de flujo

30.



de los conductos (11) ó (20) por medio de sus respectivas bombas para mantener el nivel deseado.

5. La Fig. 2, se refiere a los aparatos para el caso de un procedimiento de extensión de cadenas en dos fases. Este procedimiento en dos fases de extensión de cadenas para obtener soluciones de poli-uretanos se describe en la solicitud de T.V. PETERS, nº de Serie 340548.

10. El sistema representado en la fig. 2, es similar al representado en la fig. 1. En la fig. 2, tres recipientes contienen respectivamente el agente de extensión de cadenas, el pre-polímero y el disolvente. El recipiente (50) contiene uno o varios agentes de extensión de cadenas del primer tipo.

15. En conducto (51) transporta el agente de extensión de cadenas del primer tipo por medio de un dispositivo dosificador como la bomba de engranajes (52), hacia un recipiente de mezcla (53) provisto de medios de agitación, por ejemplo un agitador (54) accionado por un motor (55). Un segundo recipiente (56) contiene el pre-polímero que puede ser el mismo que el contenido en el recipiente (19) de la fig. 1, u otro diferente.

20. Un conducto (57) va del recipiente (56) al reactor o zona de mezcla (58). En el conducto (57) se dispone un dispositivo dosificador (59) para controlar el flujo del prepolímero hacia la zona de mezcla (58). El tercer recipiente (60) contiene un disolvente para los poli-uretanos sustancialmente lineales obtenidos en la zona de mezcla (58). Este disolvente pasa por un conducto (61) hacia la zona de mezcla (58). Un dispositivo dosificador tal como la bomba (62), situado sobre el conducto (61), controla el flujo del disolvente hacia la zona de mezcla (58)

25.

30. La mezcla que contiene el agente de extensión de cadenas y una solución de poli-uretanos que ya ha pasado un ciclo, pasa -

321360



- 8 -

desde el recipiente (53) hacia el reactor continuo o zona de mezcla (58) por un conducto (63) dotado de un dispositivo dosificador tal como la bomba (64).

5. La zona de mezcla (58) está provista de un dispositivo poderoso de agitación por cizallamiento (65) que asegura una mezcla rápida y uniforme del disolvente, del polímero que pasa por el segundo ciclo, del pre-polímero y del agente de extensión de cadenas del primer tipo. El agitador (65) está accionado por un motor (66).
10. La solución de poli-uretanos sustancialmente lineales obtenida en la zona de mezcla (58) pasa por un conducto (67) y desde allí una parte de dicha solución se somete a un segundo ciclo conducida por un conducto (68) hacia el recipiente (53) y la parte restante de la solución es dirigida por un conducto (69) a través de una válvula (70) reguladora de presión hasta un depósito (71).
15. La cantidad o la proporción en volumen de la solución de poli-uretanos lineales que se somete a un segundo ciclo y que se retira se controla por el dispositivo dosificador (64). La presión del sistema se controla por la válvula de puesta a presión constante (70). El polímero intermedio que hay en el recipiente (71) pasa al recipiente de mezcla (74) a través de un conducto (72) dotado de un dispositivo dosificador (73). Este recipiente (74) lleva un agitador (75) accionado por un motor (76) para asegurar una mezcla uniforme de las materias contenidas en él.
20. El recipiente (77) contiene uno o varios agentes de extensión de cadenas del segundo tipo.
25. El agente de extensión de cadenas del segundo tipo pasa por un conducto (78) hacia el recipiente de mezcla (74). Un dispositivo dosificador (79), situado en el conducto (78), controla el
- 30.

321360



- régimen de flujo del agente de extensión de cadenas del segundo tipo hacia el recipiente de mezcla (74). La mezcla que comprende el agente de extensión de cadenas del segundo tipo, el producto de la primera fase de la reacción precedente del recipiente (71) y la solución de poli-uretanos sometida a un segundo ciclo y procedente del reactor de la segunda fase (81) pasa por un conducto (80) hacia el reactor continuo (81). El régimen de flujo de la mezcla hacia el reactor (81) está controlado por un dispositivo dosificador (83), tal como por ejemplo una bomba de engranajes.
- 5.
10. Un recipiente (84) contiene el disolvente para los poli-uretanos lineales producidos. Este disolvente pasa por un conducto (85) hacia la zona de mezcla o reactor continuo (81). En el conducto (85) se coloca un dispositivo dosificador tal como la bomba de engranajes (86). El régimen de flujo del disolvente hacia
15. la zona de mezcla o reactor continuo se controla gracias a la bomba dosificadora (86).
- Un recipiente (87) contiene el pre-polímero para la segunda fase. El pre-polímero pasa hacia el reactor continuo (81) por un conducto (88) que lleva un dispositivo dosificador (89).
20. Un dispositivo poderoso de agitación por cizallamiento (90), accionado por un motor (91), mezcla completamente los reactivos y el disolvente en el reactor continuo (81). La solución de poli-uretanos sustancialmente lineales producida pasa por un conducto (93) desde donde una parte de la solución es conducida al recipiente de mezcla (74) por un conducto (92) para someterse a un
25. nuevo ciclo, y la parte restante de la solución para por un conducto (94) y una válvula (95) reguladora de presión para retirarse por el conducto (96). La cantidad o proporción en volumen de la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales que se somete a un nuevo ciclo se controla con el dispositivo dosificador -
- 30.

321360

- 10 -



(83).

La presión del sistema se controla mediante la válvula (95).

5. La cantidad que se somete a un nuevo ciclo se controla de manera análoga a la descrita con referencia a la fig. 1, sirviendo la bomba de engranajes (83) para controlar el régimen de flujo para un segundo ciclo del aparato de la fig. 2.

10. Por ejemplo si se quiere someter a un nuevo ciclo el 75% de la solución, la bomba (83) funciona a los regímenes de bombeo combinados de las bombas (79) y (73) más 3 veces los regímenes de bombeo combinados de las bombas (86, 89, 79 y 73).

15. En lugar de penetrar en el recipiente (74), el conducto (72) puede ajuntarse al reactor (81) o al conducto (85) entre la bomba (86) y el reactor (81). Igualmente, en lugar de penetrar en el recipiente de mezcla (74), el conducto (78) puede pasar al reactor (81) directamente o por el conducto (85) entre el dispositivo medidor (86) y el reactor (81). Entre el dispositivo dosificador (86) y el reactor (81), el conducto (85) se puede conectar con los conductos (88), (72) ó (78) en un punto situado entre los dispositivos dosificadores correspondientes a cada conducto y su salida. Los regímenes de flujo en los conductos (61), (85) (57) y (88) se controlan por sus dispositivos dosificadores respectivos (62) (86) (59) y (89) para obtener el porcentaje deseado de polimeros en la solución de poli-uretanos.

20. Si se quiere el disolvente utilizado en las fases primera y segunda del sistema según la fig. 2, se puede suministrar de un recipiente común. Igualmente se puede alimentar por una fuente común el pre-polímero surtido en el sistema por los recipientes (56 y 87).

25. Evidentemente se puede utilizar disposiciones particulares de tuberías y de bombas distintas a las descritas más arriba e

30.



- ilustradas en las figs. 1 y 2, sin salirse del alcance y espíritu de la invención. Sin embargo es importante que las sustancias que reaccionan una con otra se mezclen únicamente en reactores continuos de alto cizallamiento (17), (58) y (81) donde la solución -
5. polímera pueda servir de diluyente.

- N O T A -

En resumen la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

10. 1^a.- Procedimiento de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, caracterizado porque se hace pasar de un modo continuo por una zona de mezcla una corriente de pre-polímero sustancialmente lineal con grupos terminales de isocianato, una corriente de un agente de extensión de cadenas que contenga dos átomos de hidrógeno reactivos capaces de reaccionar con
15. los grupos terminales de isocianato de dicho pre-polímero, una - corriente de una solución de poli-uretanos sustancialmente lineales con un contenido de materias sólidas del 10 al 30% y una corriente de un disolvente para dichos poli-uretanos, elevándose -
20. la cantidad de solución de poli-uretanos lineales introducida en la zona de mezcla al 50-95% del volumen total introducido en dicha zona de mezcla, el referido pre-polímero es el producto de la reacción de un di-isocianato con un compuesto escogido en la clase que comprende poli-éteres glicoles, poli-ésteres glicoles o mezclas de poli-éteres glicoles y de poli-ésteres glicoles.
25. 2^a.- Procedimiento de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, según la reivindicación 1^a, caracterizado porque la corriente de la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales tiene un contenido de materias sólidas del 15 al 25% y porque la cantidad de la solución de poli-uretanos
30. lineales introducida en la zona de mezcla se eleva del 70 al 85%

321360

- 12 -



del volumen total introducido en dicha zona de mezcla.

5. 3ª.- Procedimiento continuo de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales se obtiene sometiendo a un nuevo ciclo una parte de la corriente que sale de la zona de mezcla.

10. 4ª.- Procedimiento continuo de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque del 50 al 95% del volumen de la corriente que sale de la zona de mezcla se vuelve a someter a un nuevo ciclo dirigiéndose hacia la entrada de la zona de mezcla para formar parte de dicha corriente de solución de poli-uretanos sustancialmente lineales.

15. 5ª.- Procedimiento continuo de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque del 70 al 85% del volumen de la corriente que sale de la zona de mezcla se vuelve a someter a un nuevo ciclo dirigiéndose hacia la entrada de la zona de mezcla para formar parte de dicha corriente de la solución de poli-uretanos sustancialmente lineales.

20. 6ª.- Procedimiento continuo de obtención de soluciones de poli-uretanos sustancialmente lineales, según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el agente de extensión de cadenas es la etileno-diamina, el disolvente la di-metil-formamida y el prepolímero sustancialmente lineal con terminación de isocianato el producto de la reacción de un poli (neopentil-adipato) glicol de peso molecular de unos 2000 y de un exceso en 1 00 molecula/gramo % de metileno-bis-(4-fenil-isocianato).

30. 7ª.- PROCEDIMIENTO CONTINUO DE OBTENCION DE SOLUCIONES DE POLI-URETANOS SUSTANCIALMENTE LINEALES.

321360



30 DIC. 1965

- 13 -

Según se describe en la presente memoria que consta de -
trece hojas escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

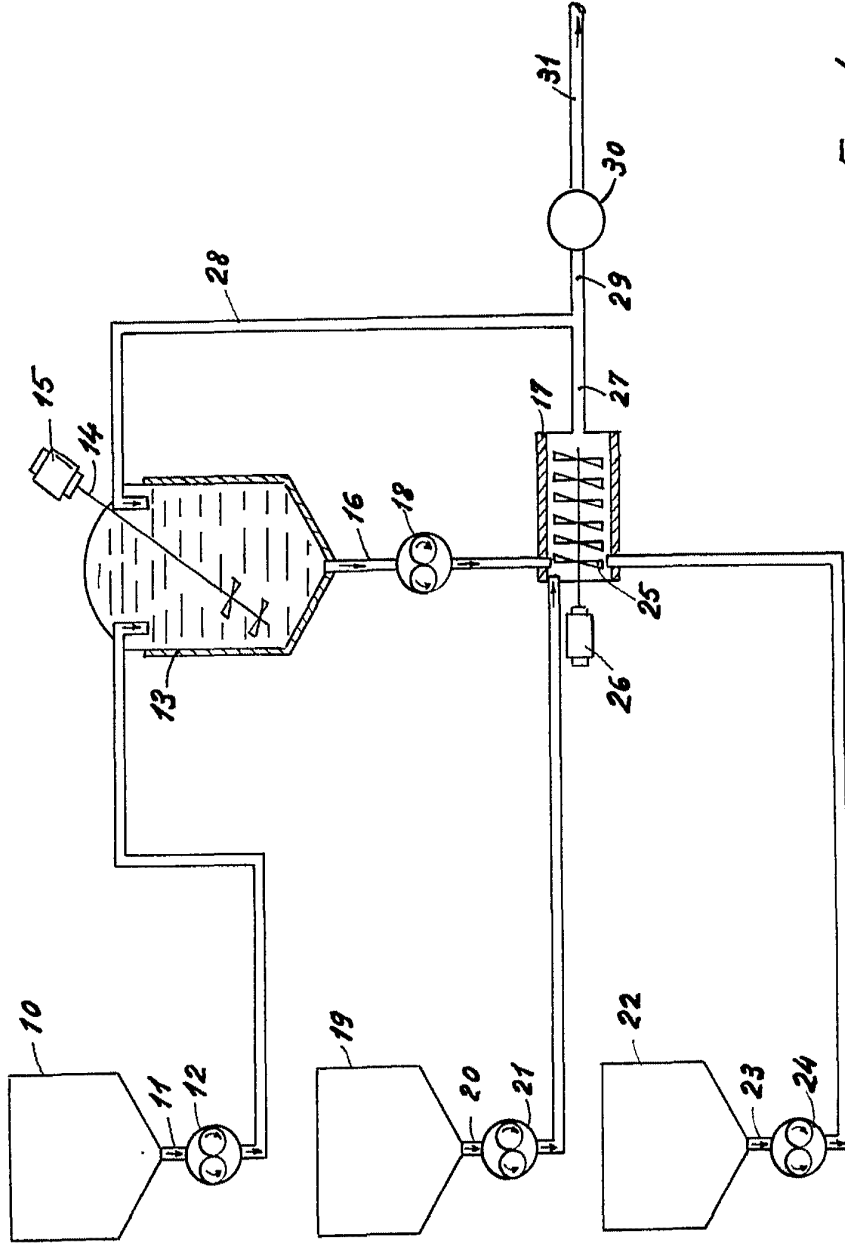
Madrid, 30 DIC. 1965

P.P.
[Handwritten signature]



3213000

FIG. 1



Escala variable
Madrid: 30 DIC. 1965

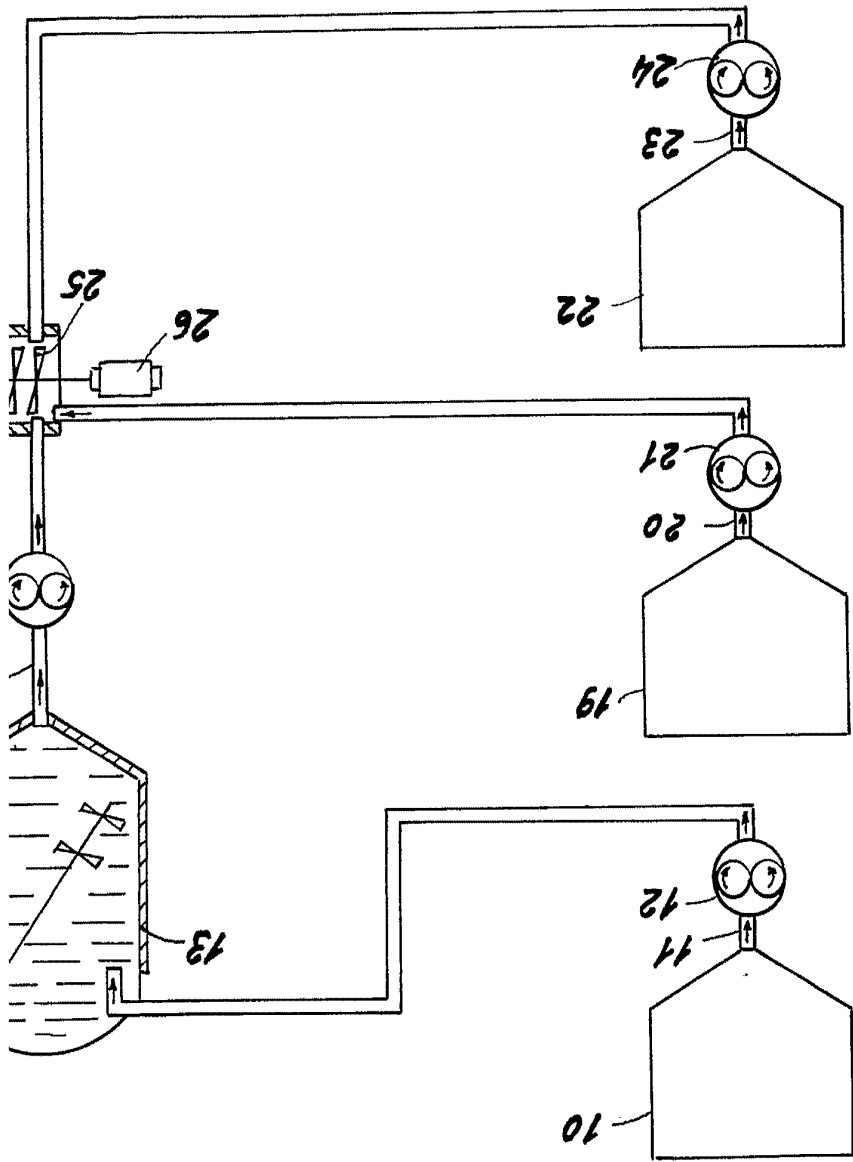
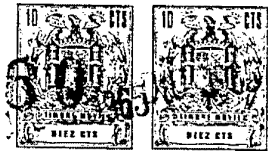
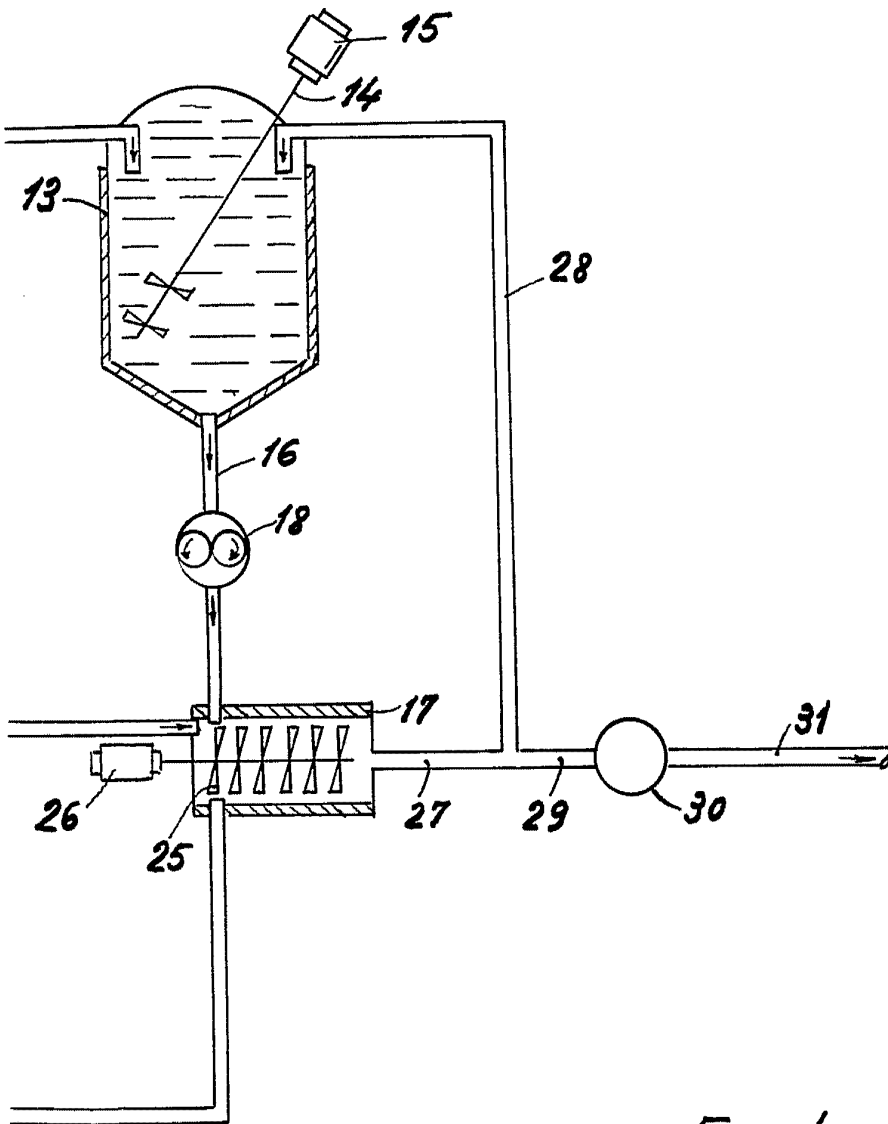


FIG. 1

3213



G. 1



Escala variable
Madrid: 30 DIC. 1965



30

Escala variable
Madrid: 30 de Mayo 1900

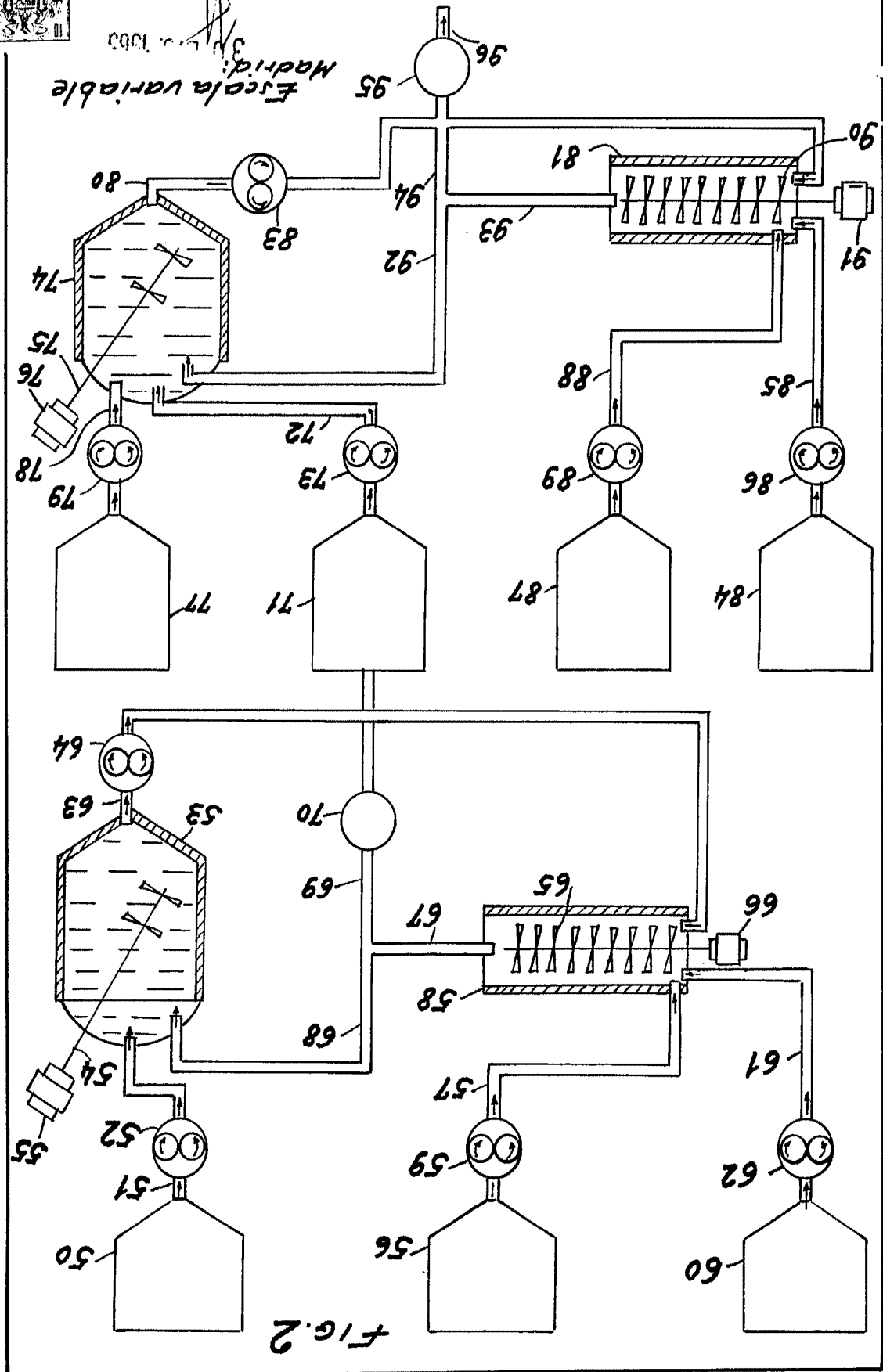


FIG. 2

Dos hojas n: 2

32

AMERICAN INC.